



**OPTICAL GLASS****Publication number:** JP55121925 (A)**Publication date:** 1980-09-19**Inventor(s):** NAKAHARA MUNEO**Applicant(s):** OBARA OPTICAL GLASS**Classification:****- international:** **C03C3/068; C03C 3/14; C03C3/155; C03C3/23; C03C3/062; C03C3/12;** (IPC1-7): C03C3/14; C03C3/30**- European:****Application number:** JP19790028758 19790314**Priority number(s):** JP19790028758 19790314**Also published as:** JP61059254 (B) JP1390000 (C)Abstract of **JP 55121925 (A)**

**PURPOSE:**To provide specific optical parameters to optical glass and to enhance its resistance to devitrification and chemicals, by using specific composition including B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and one or more of SrO and BaO. **CONSTITUTION:**This optical glass contains, in wt%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 20-35%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30- 50%, ZnO: 1-14%, ZrO<sub>2</sub>: 2-8%, TiO<sub>2</sub>: 2-11%, either one or both of SrO and BaO: 1 to less than 5%, and further includes SiO<sub>2</sub>: 0 to less than 5%, Li<sub>2</sub>O: 0- 0.5%, Na<sub>2</sub>O: 0-0.5%, K<sub>2</sub>O: 0-0.5%, MgO: 0-10%, CaO: 0-5%, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0- 7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-3%, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-0.1%, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0-0.1%, and fluoride replacing part or total of oxides of one or more of the above metal elements in total amount of 0-1% based on F<sub>2</sub>. This glass has optical parameters: refractive index (N<sub>d</sub>)= 1.77-1.86 and Abbe's number (ν<sub>d</sub>)=45-36.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-121925

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 3/30  
3/14

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7417-4G

⑭ 公開 昭和55年(1980)9月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 光学ガラス

⑯ 特 願 昭54-28758  
⑰ 出 願 昭54(1979)3月14日  
⑱ 発 明 者 中原宗雄

相模原市小山1丁目15番46号  
⑲ 出 願 人 株式会社小原光学硝子製造所  
相模原市小山1丁目15番30号  
⑳ 代 理 人 弁護士 羽柴隆

明 細 書

1. 発明の名称 光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量パーセントで、下記の組成からなり、屈折率 ( $N_d$ ) = 1.77~1.86、アッベ数 ( $\nu_d$ ) = 45~36 の範囲の光学恒数を有する光学ガラス。

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20~35%
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30~50%
ZnO	1~14%
ZrO <sub>2</sub>	2~8%
TiO <sub>2</sub>	2~11%
SrOおよび/またはBaO	1~5%未満、
SiO <sub>2</sub>	0~5%未満、
Li <sub>2</sub> O	0~0.5%
Na <sub>2</sub> O	0~0.5%
K <sub>2</sub> O	0~0.5%
MgO	0~10%
CaO	0~5%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0~7%

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~3%
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~0.1%
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~0.1%

および上記各金属元素の一種または二種以上の酸化物の一部または全部と置換した弗化物のF<sub>2</sub>としての合計、 0~1%。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、基本的に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO - ZrO<sub>2</sub> - TiO<sub>2</sub> - SrO および/または BaO 系からなり、屈折率 ( $N_d$ ) = 1.77~1.86 およびアッベ数 ( $\nu_d$ ) = 45~36 の範囲の光学恒数を有する光学ガラスに関する。

従来、人体に有害な ThO<sub>2</sub> や CdO 等の成分を含むせず、しかも上記本発明のガラスと同等の光学恒数を有するガラスが、特開昭48-59116号、同48-88106号および同50-53413号等の公報によつて知られている。これらに示されたガラスは、それぞれ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および/または Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  および／または  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$  系および  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$  系等のガラスであるが、いずれも耐失透性または化学的耐久性が不十分であり、また  $\text{ZnO}$  を比較的多量に含有する場合は、ガラスを熔融する際、分相を生じて均質化しがたい。

また、特開昭49-21408号、同49-55705号および同50-14712号等の公報にも、上記と同様の光学恒数を示す硝酸ランタン系ガラスが開示されているが、これらに示されたガラスは、いずれも実際には  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  および  $\text{WO}_3$  等の高価な原料を一種または二種以上組合わせて比較的多量に使用しなければならない欠点がある。

本発明の目的は、上記光学性能を有し、かつ、従来のガラスにみられる諸欠点を解消した組成の光学ガラスを得るにある。本発明者は、この目的を達成するため鋭意試験研究を重ねた結果、 $\text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{ZrO}_2$  系に  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrO}$  および／または  $\text{BaO}$  を必須成分として添加することにより、

- 3 -

$\text{B}_2\text{O}_3$  の量が20多未満であると、失透化傾向が増大して、ガラスは不安定となり、また35多を超えると、熔融の際に分相傾向が増大し、ガラスを均質化しがたくなるからである。

$\text{La}_2\text{O}_3$  は、その量が30多未満であると、本発明の目標とする光学性能を満足しがたくなり、また50多を超えると、失透傾向が増大してガラスは不安定となる。

$\text{ZnO}$  は、屈折率とアツベ数を高め、失透傾向を防止する効果があるが、その量が1多未満ではこれらの効果が十分でなく、また本発明のガラスにおいては、 $\text{ZnO}$  が14多を超えると、逆に失透傾向が著しく増大したり、化学的耐久性が低下したりするので、多量の  $\text{ZnO}$  の使用は適当でない。それ故、 $\text{ZnO}$  は、とくに14多以内に限定して用いる。

$\text{ZrO}_2$  は、屈折率を高め、失透傾向を防止する効果があるが、その量が2多未満ではこれらの効果が十分でなく、また8多を超えるとガラス中に未溶解物を生じやすくなる。

$\text{TiO}_2$  は、本発明のガラスにおいて、屈折率を高

- 5 -

特開昭55-121925(2)

前記目標の光学恒数を有し、有害な原料および多量の高価な原料を含まず、耐失透性、化学的耐久性、溶解性および光線透過性に優れた新規なガラスを見出すことができ、本発明を完成した。

上記目的を達成するための本発明にかかる光学ガラスは、重量パーセントで、 $\text{B}_2\text{O}_3$  20～35多、 $\text{La}_2\text{O}_3$  30～50多、 $\text{ZnO}$  1～14多、 $\text{ZrO}_2$  2～8多、 $\text{TiO}_2$  2～11多、 $\text{SrO}$  および／または  $\text{BaO}$  1～5多未満、 $\text{SiO}_2$  0～5多未満、 $\text{Li}_2\text{O}$  0～0.5多、 $\text{Na}_2\text{O}$  0～0.5多、 $\text{K}_2\text{O}$  0～0.5多、 $\text{MgO}$  0～10多、 $\text{CaO}$  0～5多、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0～7多、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～3多、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0～0.1多、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0～0.1多、および上記各元素の一種または二種以上の酸化物の一部または全部と置換した弗化物の  $\text{F}_2$  としての合計0～1多の組成からなる。

本発明にかかるガラスの各成分の組成範囲を上記のとおり限定した理由は、つぎのとおりである。

すなわち、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を、とくに20～35多の範囲で用いる理由は、本発明のガラス組成において仮に

- 4 -

め、アツベ数を減少させるほか、失透傾向を防止し、化学的耐久性を向上させる重要な成分であるが、その量が2多未満ではこれらの効果が十分でない。また、 $\text{TiO}_2$  の含有量とともにガラスの光線透過率が悪化し、着色を増すが、ガラスを酸性性雰囲気中で熔融すると着色が減少するので、その量は11多まで含有させることができる。

本発明のガラスにおいては、上記着色性の改善のため硝酸塩原料を用い酸性性雰囲気中でガラスを熔融するとよいが、種々の硝酸塩原料のうち、ガラスの失透を防止しつつ、この目的を果たすためには、とくに  $\text{Sr}$  および／または  $\text{Ba}$  の酸化物を形成させる原料として硝酸塩原料を用いるのが望ましい。しかし、ガラス中に含有される  $\text{SrO}$  および／または  $\text{BaO}$  成分の合計量が1多未満では上記効果が十分でなく、また5多以上ではかえってガラスは失透を生じやすくなる。それ故、 $\text{SrO}$  および／または  $\text{BaO}$  成分の合計量は、とくに1多以上5多未満の範囲内に限定しなければならない。

本発明のガラスにおいては、以上の成分のほか

- 6 -

に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  および  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の成分の1種以上を必要に応じ適宜用いて、ガラスの熔融成形性、耐失透性、化学的耐久性を向上し、また光学性能を多様化することができる。

すなわち、 $\text{SiO}_2$ は、ガラスの粘性を高めて失透傾向を防止しつつ成形作業を容易にし、また化学的耐久性を向上させるが、その量が5%以上では逆に失透傾向が生じやすくなるので、とくに5%未満の少量を用いる。

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  は、 $\text{SiO}_2$ 原料のガラス中への熔融を促進し、またガラスの分相を抑制する効果があるが、これらの量がそれぞれ0.5%を超えるとガラスは失透しやすくなる。

$\text{MgO}$ および $\text{CaO}$ は、 $\text{SiO}_2$ 原料のガラス中への熔融を促進し、さらに $\text{MgO}$ は化学的耐久性を向上させ、また $\text{CaO}$ はアツペ数を大きくする効果があるが、これらの量がそれぞれ10%および5%を超えると、いずれもガラスが失透しやすくなるので好ましくない。

- 7 -

たガラスの屈折率( $N_d$ )、アツペ数( $v_d$ )、失透析出試験および化学的耐久性試験の測定データとともに表1に示した。

ここで、失透析出温度の測定方法は、白金板上に置いた粒径1~2mmのガラス試料を温度傾斜炉中で30分間保持した後、炉外に取出し、顕微鏡で観察して、結晶析出開始温度を求めたものである。また、化学的耐久性試験は、耐水性および耐酸性について、日本光学硝子工業会規格JOGIS-06-1975の測定法に準じて行つた。すなわち、標準網ふるい420~590 $\mu\text{m}$ 内にとどまる粉末ガラス資料を99℃以上の試薬(耐水性試験では純水、耐酸性試験では0.01N硝酸水溶液)中に60分間処理して、処理前後の試料の減量率(%)を求め、減量率により表Aに示した6階級に区分する方法によつた。

なお、表2は従来組成のガラス例につき、同様に示した試験データを示したものである。

表1および2から明らかとなり、本発明の実施例のガラスは、いずれも目標の光学恒数を有し、

- 9 -

特開昭55-121925(3)

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は、ガラスの分相傾向を防止し、化学的耐久性を増大させるのに有効であるが、その量が3%を超えると失透傾向が増大する。

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ は、屈折率を高め、アツペ数を小さくするのに有効であるが、その量が7%を超えるとガラスが着色しやすくなるので好ましくない。

$\text{As}_2\text{O}_3$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ は、ガラスの清澄剤として用いられるが、これらの量がそれぞれ0.1%を超えるとガラスは着色しやすくなる。

弗素は、上述の一種以上の金属酸化物の一部または全部をそれらの金属の弗化物、たとえば $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ および $\text{LaF}_3$ 等で置換してガラスに含有させることにより、ガラスの熔融性と化学的耐久性を向上させ、またアツペ数を大きくすることができる。しかし、弗素( $\text{F}_2$ )は、その量が1%を超えると、ガラスを熔融する際に弗素成分の揮発が大きくなり、均質なガラスを得がたくなる。

なお、本発明のガラスは、着色を避けるため、 $\text{WO}_3$ や $\text{PbO}$ 等の成分を共存させるべきではない。

つぎに、本発明のガラスの実施組成例を得られ

- 8 -

従来のガラスにくらべ失透析出温度が一段と低く安定であり、そのうえ耐水性および耐酸性が一層改善されている。

以上述べたとおり、本発明の $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SrO}$ および/または $\text{BaO}$ 系光学ガラスは、屈折率( $N_d$ )=1.77~1.86、アツペ数( $v_d$ )=45~36の範囲の光学恒数を有し、これと同等の光学恒数を示す従来のガラスにくらべて、耐失透性と化学的耐久性に優れている。また、光線透過性能が非常に良好であり、かつ、原料価格を低減させ得る等の効果がある。

本発明の光学ガラスは、混合原料を白金坩堝等に投入して1200~1350℃で熔融し、攪拌と泡切りを行い、950~1100℃程度まで降温した後、金型に鋳込んで徐冷することにより容易に製造することができる。

出願人 株式会社小原光学硝子製造所

代理人 羽 柴 隆

- 10 -

表 1.

(単位:重量パーセント)

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	30	33	32	30	29	33	30	25	30	30.5	20	30	29
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.5	45	45	43.5	40	45	30	41	42	50	40	45	40	41
ZnO	7	13	1	13	13	13	13	6	14	3	11.5	13	9	10
ZrO <sub>2</sub>	8	5	6	5	5	5	7	7	6	5.5	2	6	5	4
TiO <sub>2</sub>	5	6	11	3.5	9	5	9	9	6	5	7	9	8	8
SrO	4.5	1												
BaO			4	3	3	3	4	3	4	3	4.5	3	3.5	3.5
SiO <sub>2</sub>							4	4	3	3.5	4.5	4	4	4
Li <sub>2</sub> O													0.5	
Na <sub>2</sub> O														0.5
K <sub>2</sub> O														
MgO														
CaO														
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>														
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>														
SrF <sub>2</sub>														
LaF <sub>3</sub>														
<i>n<sub>d</sub></i>	1.7750	1.8062	1.8184	1.7785	1.8162	1.8035	1.7716	1.8004	1.8118	1.7901	1.7730	1.8528	1.7867	1.7889
<i>v<sub>d</sub></i>	43.4	41.0	36.4	44.6	38.0	42.0	38.8	38.5	40.4	44.1	41.5	37.0	40.3	40.4
失透析出温度(℃)	1030	985	1045	1055	955	1030	950	980	1030	1040	940	970	910	915
耐水性(級)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐酸性(級)	3	3	2~3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3

(1)

(単位:重量パーセント)

成分	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	30	31	28	30	30	30	26	30	29	26	26	25.5	30.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	40	33	38	40	35	37	42	43.9	40.2	43	41.5	40	46.5
ZnO	9.5	10	10	8	10	13	11	12	13	12	11	13	13.5	10
ZrO <sub>2</sub>	5	5	5	5	5	6	6	5.1	5	6	6	5.5	5.5	5.5
TiO <sub>2</sub>	9	7	9	8	7	9	9	6	5	2	4	6	6	5.5
SrO						2			3	3	1			
BaO	3	3	3	3	3		4	2			2	2	3.5	2.0
SiO <sub>2</sub>	4		2			3.5		4		3		3.5	3.0	
Li <sub>2</sub> O														
Na <sub>2</sub> O														
K <sub>2</sub> O	0.5													
MgO		5	7	10										
CaO					5									
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								2.8		4.8	7			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0.5	3						0.5	0.5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								0.1						
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0.1					
SrF <sub>2</sub>												2.5 (F <sub>2</sub> =0.8)		
LaF <sub>3</sub>													2.5 (F <sub>2</sub> =0.7)	
<i>n<sub>d</sub></i>	1.7901	1.7910	1.7753	1.7919	1.7984	1.7917	1.8007	1.8082	1.7975	1.7847	1.8302	1.7799	1.8009	1.8032
<i>v<sub>d</sub></i>	38.6	40.7	38.9	40.6	40.7	38.5	38.3	39.0	42.2	42.1	39.8	40.8	40.9	42.0
失透析出温度(℃)	975	980	1005	1025	1050	930	990	1000	1025	960	1015	1010	1015	1030
耐水性(級)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐酸性(級)	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3

(2)

表 2.

(単位：重量パーセント)

成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	19	7	3	27	28	25	25	25
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	35	47	15	20	34	35	35	15
ZnO	6		18	15	30	22	25	25	40
ZrO <sub>2</sub>	5	3	5	8	5	6		7.5	2.5
TiO <sub>2</sub>	10		3	6	5				5
BaO	16	17		25					
SiO <sub>2</sub>	16	8	15	25	3	2			5
CaO	12								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3						
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		10		3	10	8			5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		8					5	7.5	
WO <sub>3</sub>			2				10		2.5
<i>N d</i>	1.800	1.8016	1.8273	1.7733	1.8039	1.7882	1.7843	1.7943	1.7740
<i>w d</i>	37.5	40.9	40.9	38.3	36.1	42.9		44.3	37.2
失透析出温度(℃)	>1150	>1150	>1150	>1150					
耐水性(級)					1	1	3	2	1
耐酸性(級)					4	4	4	4	4

表 A

級	1	2	3	4	5	6
減量率(%)						
耐水性	<0.05	0.05≤<0.10	0.10≤<0.25	0.25≤<0.60	0.60≤<1.10	1.10≤
耐酸性	<0.20	0.20≤<0.35	0.35≤<0.65	0.65≤<1.20	1.20≤<2.20	2.20≤